DIALOG(R) File 352: Derwent

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

XRAM Acc No: C97-070156 XRPX Acc No: N97-180414

Electroluminescent elements with white light emitting organic monolayer - has white light emitting organic monolayer, between electrodes, contg. polymer and cpds. forming light emitting centres, etc.

Patent Assignee: CHEMIPRO KASEI KK (CHEM-N)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

JP 9063770 A 19970307 JP 95239319 A 19950824 199720 B

Priority Applications (No Type Date): JP 95239319 A 19950824

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 9063770 A 11 H05B-033/14

Abstract (Basic): JP 9063770 A

An electroluminescent element has a white light emitting organic monolayer between electrodes. The monolayer is made of a compsn. contg. at least (a) polymer and (b) cpds. forming light emitting centres. The compsn. further contains electron and hole transporting chemicals. The polymer itself emits blue light or light with a wavelength light shorter than blue colour. At least two kinds of cpds. forming light emitting centres are dispersed in the polymer in a molecular level. These cpds. emit light separately in a manner that white light is emitted in all from the monolayer.

ADVANTAGE - The new element is easy to fabricate.

Dwg. 4/4

Title Terms: ELECTROLUMINESCENT; ELEMENT; WHITE; LIGHT; EMIT; ORGANIC: MONOLAYER; WHITE; LIGHT; EMIT; ORGANIC; MONOLAYER; ELECTRODE; CONTAIN:

POLYMER: COMPOUND; FORMING: LIGHT: EMIT: CENTRE
Derwent Class: A14: A89; E19: L03: U11: U14; X26
International Patent Class (Main): H05B-033/14
International Patent Class (Additional): C09K-011/06

File Segment: CPI; EPI

error (and the respective of the state of th

DIALOG(R) File 347: JAPIO

(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05448970 **!mage_available**

WHITE LIGHT EMITTING SINGLE LAYER TYPE ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

PUB. NO.: 09-063770 [JP 9063770 A]
PUBLISHED: March 07, 1997 (19970307)

INVENTOR(s): KIDO JUNJI .

SHIONOYA HIDEHIKO

APPLICANT(s): KEMIPURO KASEI KK [488059] (A Japanese Company or

Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 07-239319 [JP 95239319]

FILED: August 24, 1995 (19950824)

INTL CLASS: [6] H05B-033/14; C09K-011/06

JAPIO CLASS: 43.4 (ELECTRIC POWER -- Applications); 13.9 (INORGANIC

CHEMISTRY -- Other): 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer

Molecular Compounds)

JAPIO KEYWORD: ROO2 (LASERS): R125 (CHEMISTRY -- Polycarbonate Resins)

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the new high molecular compound, which is effective for the manufacture of organic thin film element such as an organic electroluminescent element having high luminous efficiency, high illuminance and excellent stability, and to provide an organic thin film element using this high molecular compound.

SOLUTION: This organic electroluminescent element is formed by inserting a single layer light emitting layer, which is made of the composition including the polymer and the emission center forming compound, between electrodes, and the electron transporting material and the hole transporting material are included at a good balance in the described composition. The polymer itself emits the blue light or the light having a wavelength shorter than that of the blue light, and the emission center forming compound exists in the condition that two or more kinds thereof are distributed in the molecule condition. Each emission center forming compound separately emits the light, and two or more kinds of the emission center forming compound are combined for use so that the color of the light the organic electroluminescent element as a whole looks white.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-63770

(43)公開日 平成9年(1997)3月7日

(51) Int.Cl.^e H 0 5 B 33/14 識別記号 庁

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

H05B 33/14 C09K 11/06

9280-4H

H05B 33/14 C09K 11/06

Z

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 11 頁).

(21)出願番号

特願平7-239319

(22)出廣日

平成7年(1995)8月24日

特許法第30条第1項適用申請有り 1995年3月28日~3 月31日、応用物理学会・ほか共催の「第42回応用物理学 関係連合講演会」において文書をもって発表 (71)出願人 394013644

ケミプロ化成株式会社

兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3

号

(72)発明者 城戸 淳二

奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(72)発明者 塩野谷 秀彦

兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3

号 ケミプロ化成株式会社内

(74)代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

(54) 【発明の名称】 単層型白色発光有機EL素子

(57)【要約】

【目的】 発光効率、発光輝度ならびに安定性に優れた 有機エレクトロルミネッセント素子などの有機薄膜素子 の製造に有用な新規高分子化合物およびそれを用いた有 機薄膜素子の提供。

【構成】 電極間に、少なくとも(a)ポリマーと

(b) 発光中心形成化合物とを含有する組成物よりなる 単層発光層を挿入した有機EL素子であって、前記組成 物中には電子輸送性のものとホール輸送性のものがバランスよく包含されており、前記ポリマーはそれ自体の発 光色が青色またはそれよりも短波長を示すものであり、 前記発光中心形成化合物はその2種以上が前記ポリマー 中に分子分散した状態で存在しており、それぞれの発光 中心形成化合物はそれぞれ単独で発光し、有機EL素子 全体としての発色光は白色光に見えるように前記発光中 心形成化合物を2種以上組合せて使用していることを特 徴とする単層型白色発光有機EL素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極間に、少なくとも(a)ボリマーと(b)発光中心形成化合物とを含有する組成物よりなる単層発光層を挿入した有機EL素子であって、前記組成物中には電子輸送性のものとホール輸送性のものがバランスよく包含されており、前記ボリマーはそれ自体の発光色が背色またはそれよりも短波長を示すものであり、前記発光中心形成化合物はその2種以上が前記ボリマー中に分子分散した状態で存在しており、それぞれの発光中心形成化合物はそれぞれ単独で発光し、有機EL素子全体としての発色光は白色光に見えるように前記発光中心形成化合物を2種以上組合せて使用していることを特徴とする単層型白色発光有機EL素子。

【請求項2】 前記組成物が(a-1)ホール輸送性ポリマーと(b)発光中心形成化合物2種以上と(c-1)電子輸送剤とよりなるものである請求項1記載の単層型白色発光有機EL素子。

【請求項3】 前記組成物が(a-2)電子輸送性ボリマーと(b)発光中心形成化合物2種以上と(c-2)ホール輸送剤とよりなるものである請求項1記載の単層型白色発光有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、単層型白色発光有機E し素子に関する。

[0002]

【従来の技術】従来は、複数の蛍光色素を1つの層に入れると、蛍光色素の励起エネルギーレベルの低い方の化合物に高い方の化合物の発光エネルギーが吸収されてしまい、励起エネルギーレベルの低い蛍光色素の色しか発色しないと考えられていた。そのため、これらの蛍光色素はすべて別々の層として構成する、すなわち多層構成にするのが常識であった。したがって、赤色、青色あるいは緑色など単一の蛍光色素のみを発光させるだけでよい場合には、単層の有機EL素子でもそれなりに目的を達成していたが、これは、あくまでも蛍光色素が1種類のもののみのケースであり、本質的に従来の常識の延長線上のものであった。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、白色発光する有機EL素子としては今までに存在しなかった発光層が単層の有機EL素子を提供する点にある。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明は、電極間に、少なくとも(a)ボリマーと(b)発光中心形成化合物とを含有する組成物よりなる単層発光層を挿入した有機E し素子であって、前記組成物中には電子輸送性のものとホール輸送性のものがバランスよく包含されており、前記ボリマーはそれ自体の発光色が青色またはそれよりも短波長を示すものであり、前記発光中心形成化合物はそ

の2種以上が前記ボリマー中に分子分散した状態で存在 しており、それぞれの発光中心形成化合物はそれぞれ単 独で発光し、有機EL素子全体としての発色光は白色光 に見えるように前記発光中心形成化合物を2種以上組合 せて使用していることを特徴とする単層型白色発光有機 EL素子に関する。

【0005】有機EL素子においては有機分子は陽極から注入されたホールと陰極から注入された電子の再結合エネルギーによって励起される。したがって効率の良い発光を得るには、有機層へのバランス良い電子とホールの注入が必要なわけである。どちらか一方だけが過剰に有機層に注入されても、再結合効率は低くなり、高輝度発光は得られない。そこで、単層型素子の場合にはホール輸送性ボリマーに電子輸送剤を分散したり、電子輸送性ボリマー中にホール輸送剤を分散し、ボリマー膜が電子もホールも輸送できるようにするわけである。すなわち両キャリヤーの注入バランスをとることが高効率発光にとって必要なことである。

【0006】そこで、本発明においても、ボリマー層中において電子とホールのバランスがとれていることが必要であり、(a-1) ホール輸送性ボリマーまたは (a-2) 電子輸送性ボリマーと、(b) 発光中心形成化合物のそれぞれのもつ電子とホールのみではバランスが欠ける場合には、系中に付加的に(c-1) 電子輸送剤または(c-2) ホール輸送剤を加えて電子とホールのバランスをとることが好ましい。したがって、具体的にはつぎのような対応が存在する。

【0007】前記組成物は(a-1)ホール輸送性ボリマーと(b)発光中心形成化合物 2 種以上により形成することができるが、さらに任意の(c-1)電子輸送剤を配合することができる。

【0008】また、前記組成物は (a-2) 電子輸送性 ポリマーと (b) 発光中心形成化合物 2 種以上により形成することができるが、さらに任意の (c-2) ホール輸送剤を配合することもできる。

【0009】前記(a-1)ホール輸送性ポリマーまたは(a-2)電子輸送性ポリマーであるホスト化合物と前記(b)発光中心形成化合物であるドーパント化合物との関係は、ドーパント化合物がホスト化合物中に固溶体状に分散、すなわち分子分散していることが必要である。

【0010】前記(a-1)ホール輸送性ポリマーであって、それ自体の発光色が背色またはそれより短波長のものであるポリマーとしては、ポリ(N-ビニルカルバソール)や下式(1)~(6)の芳香族アミン誘導体を側鎖に含有するポリマーおよびそれらの誘導体や下式(7)の芳香族アミン誘導体単位を主鎖に含有するポリアリーレンエーテル、下式(8)の芳香族アミン誘導体を主鎖に含有するポリカーボネート、およびポリシラン類などを挙げることができる。

$$\begin{array}{c}
C H_{3} \\
C H_{2} - C \\
C \\
C = 0 \\
N H
\end{array}$$

CH,

$$\begin{array}{c|c}
+ C H_2 - C H \\
- C H_2 \\
- O \\
N - C H_3
\end{array}$$

(6)

[化2]

$$CH_3$$
 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

(8)

【0011】前記 (a-2) 電子輸送性ポリマーであって、それ自体の発光色が青色またはそれより短波長のものであるポリマーとしては、下式 (9) 、 (10) の1, 3, 4-オキサジアゾール誘導体を側鎖に含有する

ボリメタクリレートや下式 (11) の1, 2, 4-トリアゾール誘導体を主鎖に含有するボリアリーレンエーテルなどを挙げることができる。

【化3】

(9)

$$\begin{array}{c}
CH_{2} \\
CH_{2} \\
C \\
O
\end{array}$$

(10)

(11)

【0012】前記(b)発光中心形成化合物としては、2,5-ピス(5-tert-ブチル-2-ベンゾオキサゾルイル)ーチオフェン(BBOTと略記することがあり、蛍光ピークは450nm)、ナイルレッド、1、1、4、4-テトラフェニル-1、3-ブタジエン(TPBと略記することがあり、蛍光ピークは430~450nm)、クマリン6、クマリン7、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(PCM1)、2-(4-ピフェニルイル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-

1, 3, 4-オキサジアゾール (PBDと略記することがあり、蛍光ピークは390nm) などが挙げられる。これらの例示化合物はたまたまいずれも電子輸送性蛍光色素である。

【化4】

(12)

(13)

(14)

$$M \in \mathbb{R}^{N-N}$$

$$M \in \mathbb{R}^{N-N}$$

$$M \in \mathbb{R}^{N-N}$$

(15)

【化5】

(16)

_ (1.7)

(18)

$$M \ e \ \bigvee_{N}^{N-N} \bigvee_{N}^{N-N} M \ e$$

(19)

【0014】電子輸送性青色発光剤には蛍光ピークを430~460nm付近に有する下式(20)~(22)

のような1, 3, 4-オキサジアゾール誘導体が挙げられる。 【化6】

のようなシンチレーター、レーザー色素や下式 (23)

(20)

(21)

(22)

(23)

[0015] ホール輸送剤には蛍光ピークを430nm より短波長側に有する芳香族アミンが好適に使用でき、たとえば下式 $(24) \sim (27)$ などが挙げられる。 【化7】

[0016]

【実施例】つぎに実施例を挙げて本発明をさらに具体的 に説明するが、本発明はこれにより限定されるものでは ない。

【0017】実施例1

電子輸送性 2, 5ーピス (5ーtertーブチルー2ーベンゾオキサゾルイル)ーチオフェン [蛍光ピーク450 nmをもつ電子輸送性青色発光色素であり、発光中心形成化合物の1つである。以下、BBOTと略称することがある]30重量%を、ボリーNーピニルカルバゾール [分子量150,000、関東化学社製、以下、PVKと略称することがある]よりなるホール輸送性ホスト化合物中に分子分散させることができるよう、両者をジクロロエタン溶液に溶解させる。一方、ガラス基板上に、インジウムーすず一酸化物 (ITO) 被膜を形成す

る。この透明導電性膜の電気抵抗は、 $15\Omega/m^2$ であった。この表面にもう1つの発光中心形成化合物であるナイルレッドを0.015モル%を溶解含有する前記PVK-BBOTのジクロロエタン溶液を塗布、乾燥し、1000Aの発光層を形成した。さらにこの上に、Mg: Ag(10:1)を真空蒸着させて2000AのMg: Ag陰極を作った。このようにして作ったEL素子に18Vの電圧をかけたところ、480cd/ m^2 の白色発光が得られた(図2B参照)。なお、PVK単独の固体層が示す蛍光ピークは410~420nmであり、BBOTが示す蛍光ピークは450nmであるが、両者の混合層が示す蛍光ピークは190nmであるところから、両者は励起状態において錯体を形成しているものと解される。

【0018】 実施例2

【0019】図2中、AはP V K に30 w t % 0 B B O T のみを分子分散させた場合のものであり、0 B B O T および0.007 モル% ナイルレッドの場合のものであり、0 C は0 W t % B B O T、0 モル% T P B のものである。

【0020】図3は、xy色度図である。Aは、30w t%BBOTのみを分子分散させたPVK発光層をもつ E L素子のものであり、B は、<math>30wt%BBOT ≥ 0 . 007 $\in 0$ $\in 0$

【0021】実施例に用いた各化合物のイオン化ポテンシャル(Ip)と擬似電子親和力(Ea)はつぎのとおりである。

[pについて

【数1】TPB(6.0eV)>PBD=BBOT(5.9eV)>PVK(5.8eV)>DCM1(5.6eV)>クマリン6(5.5eV)>ナイルレッド(5.4eV)

【数2】 ナイルレッド=DCM1 (3.5eV) >クマリン6=TPB (3.2eV) > BBOT (3.0eV) >PBD (2.4eV) >PVK (2.3eV)

【効果】発光層が1層よりなる白色発光EL素子をはじめて提供できた。発光層が単層であり、多層でないことは構造および製法が大へん簡単となり、コストを下げることができる。

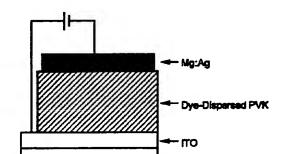
【図面の簡単な説明】

[0022]

【図1】本発明のEL素子の1例を示す断面図である。 【図2】図1のEL素子のエレクトロルミネッセンススペクトルを示す。Aは、30wt%のBBOTをPVK中に分子分散させたものを染料ー分散PVK発光層としたものであり、Bは、30wt%BBOTと0.007モル%のナイルレッドをPVK中に分子分散させたものを染料ー分散PVK発光層としたものであり、Cは、30wt%PBDと3モル%TPBをPVK中に分子分散 させたものを染料ー分散 PVK 発光層としたものであり、D は、30 w t % PBD、0. 04 モル%クマリン 6、0. 02 モル% DCM1 および 0. 015 モル% ナイルレッドを PVK 中に分子分散させたものを染料ー分散 PVK 発光層としたものである。

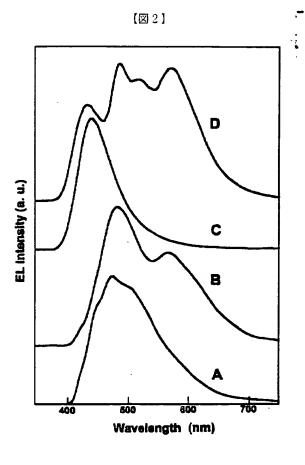
【図3】図3は、xy色度図である。Aは、30wt%BBOTのみを分子分散させたPVK発光層をもつEL素子のものであり、Bは、30wt%BBOTと0.007モル%ナイルレッドを分子分散させたPVK発光層をもつEL素子のものであり、Cは、30wt%PBDと3モル%TPBを分子分散させたPVK発光層をもつEL素子のものであり、Dは、30wt%PBD、0.04モル%クマリン6、0.02モル%DCM1および、0.015モル%ナイルレッドを分子分散させたPVK発光層をもつEL素子のものである。

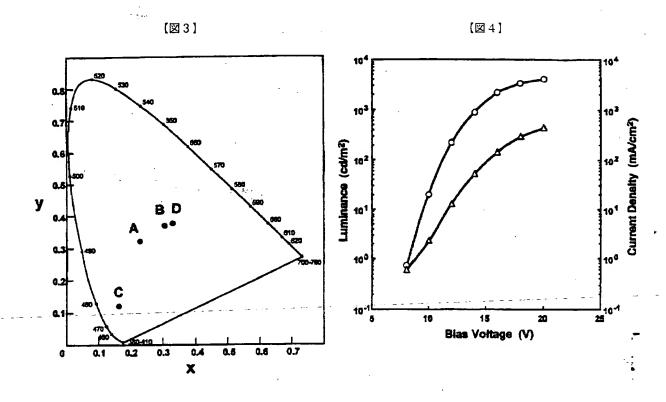
【図4】図2のDに当る白色発光素子の物性を示すものであり、○印は輝度-電圧特性の関係を、△印は電流密度-電圧特性の関係を示すグラフである。



- Glass Substrate

【図1】





THIS PAGE BLANK (USPTO)